

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-020943 /

(43)Date of publication of application : 21.01.2000 ;

(51)Int.Cl.

G11B 5/73

G11B 5/84

(21)Application number : 10-184614

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : MORII HIROKO  
IWASAKI KEISUKE  
HAYASHI KAZUYUKI  
NAKAMURA TATSUYA**(54) NONMAGNETIC PARTICLE POWDER FOR NONMAGNETIC GROUND SURFACE LAYER OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION AS WELL AS MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium, having a nonmagnetic ground surface layer formed by using Mn-contg. black acicular hematite particle powder, together with the Mn-contg. black acicular hematite particle powder adequate as nonmagnetic particle powder for the nonmagnetic ground surface layer of the magnetic recording medium.

SOLUTION: Mn-contg. black acicular hematite particle powder which is adequate as a nonmagnetic particle powder for the nonmagnetic ground surface layer of the magnetic recording medium consists of a Mn-contg. black acicular hematite particle powder of which the average major diameter is 0.03 to 0.50  $\mu\text{m}$ , the total content of Mn is 1 to 35 wt.% of the black acicular hematite particle powder and the average valence of Mn exceeds 3.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3452124

[Date of registration] 18.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-A-2000-20943

published on January 21, 2000

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-20943

(P2000-20943A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 5/73		G 1 1 B 5/704	5 D 0 0 6
5/84		5/84	Z 5 D 1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-184614

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998. 6. 30)

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 森井 弘子

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸  
田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 岩崎 敬介

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸  
田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 林 一之

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸  
田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末及びその製造法並びに磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末として好適なMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末とともに、該Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を用いた非磁性下地層を有する磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末として好適なMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末とは、平均長軸径が0.03~0.50 $\mu$ mであり、且つ、Mnの全含有量が黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1~35重量%であるとともにMnの平均価数が3を超えているMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均長軸径が0.03~0.50 $\mu$ mであり、且つ、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1~35重量%であるとともにMnの平均価数が3を超えているMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末。

【請求項2】 請求項1記載のMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の粒子表面が、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる表面被覆物によって被覆されていることを特徴とする磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末。

【請求項3】 平均長軸径が0.03~0.55 $\mu$ mであり、且つ、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末に対して0.9~31.5重量%であるとともにMnの平均価数が3以下であるMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末、又は、該Mn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末を加熱して得られた平均長軸径が0.03~0.50 $\mu$ mであり、且つ、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1~35重量%であるとともにMnの平均価数が3以下であるMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を、50~100%の酸素ガスと0~50%の不活性ガスとからなる酸化性雰囲気下、550~850℃の温度範囲で加熱することを中心とする請求項1記載の非磁性下地層用非磁性粒子粉末の製造法。

【請求項4】 非磁性支持体、該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とからなる非磁性下地層及び該非磁性下地層の上に形成される磁性粒子粉末と結合剤樹脂とからなる磁気記録層からなる磁気記録媒体において、前記非磁性粒子粉末が請求項1又は請求項2記載の非磁性下地層用非磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末として好適なMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末及び該Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を用いた非磁性下地層を有する磁気記録媒体を提供する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ビデオ用、オーディオ用磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が進むにつれて、磁気テープや磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、高出力特性、殊に、周波数特性の向上、低ノイズ化の要求が強まっている。

【0003】殊に、近時におけるビデオテープの高画像高画質化に対する要求は益々強まっており、従来のビデオテープに比べ、記録されるキャリアー信号の周波数

が、短波長領域に移行しており、その結果、磁気テープの表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。

【0004】短波長信号に対して、磁気記録媒体の高出力特性、殊に、S/N比を向上させるためには、磁気記録層の薄層化が強く要求されている。この事実、例えば、株式会社総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」（1982年）第312頁の「…塗布型テープにおける高密度記録のための条件は、短波長信号に対して、低ノイズで高出力特性を保持できることであるが、そのためには保磁力H<sub>c</sub>と残留磁化B<sub>r</sub>が…共に大きいことと塗布膜の厚みがより薄いことが必要である。…」なる記載の通りである。

【0005】そして、磁気記録層の薄層化が進む中で、磁気記録層の平滑化と厚みむらの問題が生じている。磁気記録層を平滑で厚みむらがないものとするためには、ベースフィルムの表面もまた平滑でなければならない。この事実、例えば、工学情報センター出版部発行「磁気テープ—ヘッド走行系の摩擦摩耗発生要因とトラブル対策—総合技術資料集（—以下、総合技術資料集という—）」（昭和62年）第180及び181頁の「…硬化後の磁性層表面粗さは、ベースの表面粗さ（バック面粗さ）に強く依存し両者はほぼ比例関係にあり、…磁性層はベースの上に塗布されているからベースの表面を平滑にすればするほど均一で大きなヘッド出力が得られS/Nが向上する。…」なる記載の通りである。

【0006】また、ベースフィルム等の非磁性支持体もまた磁性層の薄層化と同様に薄層化が進んでおり、その結果、ベースフィルムのスティフネスが問題となってきた。この事実、例えば、前出「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」第77頁の「…高密度記録化が今の磁気テープに課せられた大きなテーマであるが、このことは、テープの長さを短くしてカセットを小型化していく上でも、また長時間記録に対しても重要となってくる。このためにはフィルムベースの厚さを減らすことが必要な訳である。…このように薄くなるにつれてテープのスティフネスが急激に減少してしまうためレコーダーでのスムーズな走行がむずかしくなる。ビデオテープの薄型化にともない長手方向、幅方向両方向に渡ってこのスティフネスの向上が大いに望まれている。…」なる記載の通りである。

【0007】一方、現在、ビデオテープ等の磁気記録テープの終端部の判定は、磁気記録テープの光透過率の大きい部分をビデオデッキによって検知することにより行われているが、磁気記録層の薄層化や磁気記録層中に分散されている磁性粒子粉末の超微粒子化に伴って磁気記録層全体の光透過率は大きくなる傾向にあり、ビデオデッキによる検知が困難となるため、磁気記録層にカーボンブラック等を添加して光透過率を小さくしている。

【0008】しかし、非磁性のカーボンブラック等を多量に添加することは、高密度記録化を阻害するばかりで

なく、薄層化をも阻害する原因となる。磁気記録テープの表面からの磁化深度を浅くして、磁気記録テープの薄層化をより進めるためには、磁気記録層に添加するカーボンブラック等の非磁性粒子粉末をできるだけ少なくする必要がある。

【0009】そこで、磁気記録層に添加するカーボンブラック量を可及的に少なくしても光透過率が小さい磁気記録テープが強く要求されている。

【0010】更に、磁気記録媒体の特性向上のための要求はとどまることなく、上述した諸特性の向上に加えて、磁気記録媒体の表面電気抵抗値を小さくすることが強く要求されている。

【0011】これは、磁気記録媒体の表面電気抵抗値が大きい場合には、静電的な帯電量の増加を招来することともあいまって、磁気記録媒体の製造時或使用時に、磁気記録媒体の切断くずや塵埃等が磁気記録媒体表面に付着し、その結果、ドロップアウトが増加するという問題が生起するためである。

【0012】従来、磁気記録層の薄層化や非磁性支持体の薄層化に伴って、ベースフィルム等の非磁性支持体の表面を平滑にするとともに、光透過率を小さくするための技術手段として、ベースフィルム等の非磁性支持体上に赤褐色のヘマタイト粒子粉末等の非磁性粒子粉末を結合剤中に分散させてなる下地層（以下、非磁性下地層という。）を形成することが知られている（特公平6-93297号公報、特開昭62-159338号公報、特開昭63-187418号公報、特開平4-325915号公報、特開平5-73882号公報、特開平5-347017号公報、特開平6-60362号公報、特開平9-35245号公報等）。

【0013】また、上記赤褐色針状ヘマタイト粒子粉末に代えて、黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1~50重量%のMnを含有させたMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を非磁性下地層用の非磁性粒子粉末として用いることも知られている（特開平6-263449号公報、特開平8-259237号公報、特開平9-167333号公報、特開平10-120422号公報など）。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】表面平滑であって、且つ、光透過率が小さく、しかも、表面電気抵抗値が小さく、更に、スティフネスの優れた磁気記録媒体を得るための非磁性下地層用非磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、これら諸特性を満たすことができる針状ヘマタイト粒子粉末は未だ提供されていない。

【0015】即ち、前出公報記載の赤褐色針状ヘマタイト粒子粉末は、その色彩に起因して光透過率を十分小さくすることが困難であり、体積固有抵抗値も $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と大きいものであった。

【0016】また、前出公報記載のMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、上記赤褐色針状ヘマタイト粒子粉末に比べて、光透過率は改良されているが、体積固有抵抗値は同様に $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と大きいものであった。

【0017】そこで、本発明は、表面平滑であって、且つ、光透過率が小さく、しかも、表面電気抵抗値が小さく、更にスティフネスの優れた磁気記録媒体が製造できる非磁性下地層用非磁性粒子粉末を提供することを技術的課題とする。

【0018】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0019】即ち、本発明は、平均長軸径が $0.03 \sim 0.50 \mu\text{m}$ であり、且つ、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1~35重量%であるとともにMnの平均価数が3を超えているMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末である。

【0020】また、本発明は、上記Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の粒子表面が、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる表面被覆物によって被覆されていることを特徴とする磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末である。

【0021】また、本発明は、平均長軸径が $0.03 \sim 0.55 \mu\text{m}$ であり、且つ、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末に対して $0.9 \sim 31.5$ 重量%であるとともにMnの平均価数が3以下であるMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末、又は、該Mn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末を加熱して得られた平均長軸径が $0.03 \sim 0.50 \mu\text{m}$ であり、且つ、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1~35重量%であるとともにMnの平均価数が3以下であるMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を、50~100%の酸素ガスと0~50%の不活性ガスとからなる酸化性雰囲気下、550~850℃の温度範囲で加熱することを特徴とする非磁性下地層用非磁性粒子粉末の製造法である。

【0022】また、本発明は、非磁性支持体、該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とからなる非磁性下地層及び該非磁性下地層の上に形成される磁性粒子粉末と結合剤樹脂とからなる磁気記録層からなる磁気記録媒体において、前記非磁性粒子粉末が本発明に係る前記いずれかの非磁性下地層用Mn含有黒色針状非磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体である。

【0023】本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0024】先ず、本発明に係るMn含有黒色針状ヘマ

タイト粒子粉末について述べる。

【0025】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末中に含有されているMnの全含有量は、Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1～35重量%である。1重量%未満の場合には、十分な黒色度を有するMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末が得られず、黒色度を考慮すると、35重量%迄で充分である。磁気記録媒体の光透過率や経済性を考慮すると2～30重量%が好ましい。

【0026】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子中に含有されているMnの平均価数は3を超えていることが肝要である。即ち、本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子に含有されているMnは、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{5+}$ 、 $Mn^{6+}$ 及び $Mn^{7+}$ など各種価数のMnが混在しているが、3価以下の価数を持つMnに対して4価以上の価数を持つMnが多いものである。

【0027】Mnの平均価数が3以下の場合には、Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の体積固有抵抗値が大きく、磁気記録媒体の表面電気抵抗値を十分に小さくすることができない。磁気記録媒体の表面電気抵抗値や工業的に生産する上での経済性を考慮するとMnの平均価数は3.05～5.00が好ましく、より好ましくは3.10～3.95である。

【0028】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の形状は針状である。ここで「針状」とは、文字どおりの針状はもちろん、紡錘状や米粒状などを含む意味である。

【0029】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子の平均長軸径は、0.03～0.50 $\mu m$ である。平均長軸径が0.03 $\mu m$ 未満の場合には、微粒子のため、非磁性塗料とした時にビヒクル中での分散性が低下する。平均長軸径が0.50 $\mu m$ を越える場合には、大粒子化に伴い、塗膜表面の平滑性が損なわれる。非磁性塗料とした時のビヒクル中における分散性及び塗膜の表面平滑性を考慮すれば、0.04～0.30 $\mu m$ が好ましく、より好ましくは、0.05～0.20 $\mu m$ である。

【0030】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子の平均短軸径は0.015～0.250 $\mu m$ が好ましい。平均短軸径が0.015 $\mu m$ 未満の場合には、非磁性塗料とした時にビヒクル中における分散が困難となるために好ましくない。平均短軸径が0.25 $\mu m$ を越える場合には、粒子サイズが大きすぎるため、塗膜の表面平滑性が損なわれるので好ましくない。非磁性塗料とした時にビヒクル中における分散性及び塗膜の表面平滑性を考慮すれば0.020～0.150 $\mu m$ が好ましい。

【0031】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子の軸比（平均長軸径：平均短軸径、以下、単に「軸

比」という。）は2～20である。軸比が2未満の場合には、得られる塗膜のスティフネスが十分とはいえない。軸比が20を超える場合には、非磁性塗料とした時にビヒクル中での粒子の絡み合いが多くなり分散性が悪くなったり粘度が増加することがある。非磁性塗料とした時のビヒクル中での分散性及び得られた塗膜のスティフネスを考慮すれば2.5～18の範囲が好ましく、3～15の範囲がより好ましい。

【0032】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の黒色度は、上限値が $L^*$ 値で23.5以下である。 $L^*$ 値が23.5を超える場合には、明度が高くなり、黒色度が十分とはいえない。黒色度のより好ましい上限値は $L^*$ 値が23.0以下である。下限値は $L^*$ 値が15である。

【0033】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、BET比表面積値が35～150 $m^2/g$ 、好ましくは37～100 $m^2/g$ 、より好ましくは、40～80 $m^2/g$ である。BET比表面積値が35 $m^2/g$ 未満の場合には、粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、塗膜の表面平滑化に悪影響を与えるので好ましくない。

【0034】また、本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、長軸径の粒度分布の幾何標準偏差値が1.50以下であることが好ましく、1.50を超える場合には、粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を与える傾向が見られる。塗膜の表面平滑性を考慮すれば、1.48以下が好ましい。工業的な生産性を考慮すれば、長軸径の粒度分布の幾何標準偏差値の下限値は1.01である。

【0035】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、密度化の程度が高いものが好ましく、密度化の程度をBET法により測定した比表面積 $S_{BET}$ 値と電子顕微鏡写真に示されている粒子から計測された長軸径および短軸径から算出した表面積 $S_{TSM}$ 値との比 $S_{BET}/S_{TSM}$ で示した場合、0.5～2.5を有しているものが好ましい。

【0036】 $S_{BET}/S_{TSM}$ の値が0.5未満の場合には、高密度化は達成されているが、粒子及び粒子間相互の焼結により粒子径が増大しており、塗膜化した場合に十分な表面平滑性を得ることができない。 $S_{BET}/S_{TSM}$ の値が2.5を超える場合には、高密度化が十分ではなく、粒子内部及び粒子表面に多数のポアが存在し、ビヒクル中における分散性が不十分となる。非磁性塗料とした時のビヒクル中における分散性及び塗膜の表面平滑性を考慮すると $S_{BET}/S_{TSM}$ の値は0.7～2.0が好ましく、より好ましくは0.8～1.6である。

【0037】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の体積固有抵抗値は $5 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ 以下であり、好ましくは $2 \times 10^8 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ 程度

である。体積固有抵抗値が $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、磁気記録媒体の表面電気抵抗値が大きくなるため好ましくない。

【0038】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、必要により、粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる表面被覆物によって被覆されている。粒子表面が表面被覆物で被覆されているMn含有黒色針状ヘマタイト粒子は、結合剤樹脂とのなじみがよく、非磁性塗料とした時にビヒクル中における分散性が優れたものとなる。

【0039】前記被覆物の量は、アルミニウムの水酸化物やアルミニウムの酸化物の場合はAl換算で、ケイ素の水酸化物やケイ素の酸化物の場合はSiO<sub>2</sub>換算で、それぞれ、粒子の全重量に対し0.01~50重量%が好ましい。0.01重量%未満である場合には、被覆による分散性向上効果が得られ難く、50重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味が無い。ビヒクル中における分散性を考慮すれば、0.05~20重量%がより好ましい。

【0040】次に、本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の製造法について述べる。

【0041】本発明における酸化性雰囲気下での加熱処理に用いる被処理粒子粉末は、Mn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末又は該Mn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末を加熱して得られるMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末である。

【0042】被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末は、前出公報にも記載されている通り、第一鉄塩水溶液と水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムとMn化合物とを用いて得られる鉄含有沈殿物を空気酸化して黒色沈殿物を生成させた後、濾別、水洗、乾燥することにより得られ、平均長軸径が0.03~0.55 $\mu\text{m}$ 、短軸径が0.015~0.275 $\mu\text{m}$ である。

【0043】被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末は、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末に対して0.9~31.5重量%であり、また、Mn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末中のMnの価数は2価と3価であるため、Mnの平均価数は3以下である。

【0044】なお、被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末のBET比表面積値は、好ましくは40~300 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0045】被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、上記Mn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末を空気中で250~850℃の温度範囲で加熱処理することにより得ることができる。

【0046】加熱温度が250℃未満の場合には、脱水反応に長時間を要する。加熱温度が850℃を超える場

合には、脱水反応が急激に生じ、粒子形状が崩れやすくなったり、粒子間相互の焼結を引き起こしやすくなる。

【0047】被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、平均長軸径が0.03~0.50 $\mu\text{m}$ であり、Mnの全含有量はMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1~35重量%であり、また、該針状ヘマタイト粒子粉末中のMnは、2価と3価であるためMnの平均価数は3以下である。BET比表面積値は、30~250 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、また、密度化の程度を表す $S_{\text{BET}}/S_{\text{TSM}}$ は、0.1~1.0である。

【0048】加熱処理温度が低い場合には、脱水孔が粒子内部及び粒子表面に多数残存して得られるヘマタイト粒子は低密度となる。加熱温度を高く、殊に550℃以上で加熱すると粒子内部及び粒子表面に存在する脱水孔が消滅して得られるヘマタイト粒子は高密度となる。

【0049】被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ゲータイト粒子の粒子形状を保持・継承した高密度黒色針状ヘマタイト粒子を得るためには、あらかじめ被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末の粒子表面を、Mn含有針状ゲータイト粒子粉末に対して0.05~10重量%のP、Si、Al、B、Zr、Sb等の焼結防止剤で0.05~10重量%被覆した後、高温加熱処理するか、又は、被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ゲータイト粒子粉末を250~500℃で低温加熱処理して低密度針状ヘマタイト粒子粉末を得、次いで、該低密度黒色針状ヘマタイト粒子粉末を550~850℃の高温で加熱処理することが好ましい。得られた高密度Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の長軸径、Mnの全含有量及びMnの平均価数は前記の被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末と同様であり、BET比表面積値は30~200 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、密度化の程度を表す $S_{\text{BET}}/S_{\text{TSM}}$ は0.5~2.5である。

【0050】本発明における酸化性雰囲気下での加熱処理は、50~100%の酸素ガスと0~50%の不活性ガスとからなる酸化性雰囲気下、550~850℃の温度範囲で行う。

【0051】50~100%の酸素ガスと0~50%の不活性ガスとからなる酸化性雰囲気は、酸素ガスに窒素ガス、アルゴンガス及び窒素ガスとアルゴンガスの混合ガスなどの不活性ガスを所定の割合で混合する方法や空气中に酸素ガスを導入する方法によって形成すればよいが、酸素ガスを流しながら加熱処理するのが好ましい。酸素ガス含有量が50%未満の雰囲気下では、被処理粒子粉末中のMn<sup>2+</sup>やMn<sup>3+</sup>が十分に酸化されないため、Mnの平均価数が3を超えるものが得られない。酸素ガスの上限値は100%であり、好ましくは55~100%である。

【0052】加熱処理の温度は、400℃未満では酸素

10

20

30

40

50



ガス100%の雰囲気下であっても黒色針状ヘマタイト粒子中のMnは酸化されず、Mnの平均価数が3を超える黒色針状ヘマタイト粒子粉末を得ることができない。特に、非磁性下地層を形成した場合に、表面平滑な塗膜とするために、550～850℃の温度範囲で加熱処理する。550℃未満の場合には、得られたMn含有黒色針状ヘマタイト粒子の粒子内部及び粒子表面に脱水孔が多数存在しており、その結果、非磁性塗料中におけるビヒクル中への分散性が不十分となり、非磁性下地層を形成した時、表面平滑な塗膜が得られにくい。850℃を超える場合には、高密度化は十分なされているが、粒子及び粒子相互間の焼結が生じるため粒子径が増大し、同様に、表面平滑な塗膜が得られにくい。得られる塗膜の表面平滑性を考慮すれば加熱処理温度は、570～830℃が好ましい。

【0053】加熱処理の時間は、5分～5時間が好ましい。5分未満の場合には、均一な粒子の加熱処理が行えないため、Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末のMnの平均価数が3を超えるものが得られない。また、5時間以上では効果が飽和しており、長時間処理する必要はない。より好ましくは、10分～3時間である。

【0054】また、本発明におけるMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、酸化性雰囲気下における加熱処理による粒子間の焼結防止を目的として、結合剤樹脂とのなじみをよくして分散性をより改良するために、あらかじめ粒子の表面にP、Si、Al、B、Zr、Sb等の焼結防止剤を被覆してもよい。

【0055】なお、本発明における酸化性雰囲気下における加熱処理をして得られたMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、そのまま下地層用非磁性粉末として用いてもよいが、必要により、通常行われる脱気・圧密処理などの処理を行うこともできる。

【0056】次に、本発明に係る磁気記録媒体について述べる。

【0057】本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体、該非磁性支持体上に形成された非磁性下地層及び該非磁性下地層上に形成された磁気記録層とからなる。

【0058】前記非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂フィルム、アルミニウム、ステンレス等金属の箔や板および各種の紙を使用することができる。その厚みは、その材質により種々異なるが、通常好ましくは1.0～300μm、より好ましくは2.0～200μmである。磁気ディスクの場合、非磁性支持体としてはポリエチレンテレフタレートが通常用いられ、その厚みは、通常50～300μm、好ましくは60～200μmである。磁気テープの場合、ポリエチレンテレフタレートの場合、その厚みは、通常3

～100μm、好ましくは4～20μm、ポリエチレンナフタレートの場合、その厚みは、通常3～50μm、好ましくは4～20μm、ポリアミドの場合、その厚みは、通常2～10μm、好ましくは3～7μmである。

【0059】本発明における非磁性下地層は、非磁性粒子粉末である本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末と結合剤樹脂とからなり、結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、ウレタンエラストマー、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネート、電子線硬化型アクリルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。また、各結合剤樹脂には-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>M、-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>等の極性基（但し、MはH、Na、Kである。）が含まれていてもよい。本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子の分散性を考慮すれば、極性基として-COOH、-SO<sub>3</sub>Mが含まれている結合剤樹脂が好ましい。

【0060】本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対し、Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末が5～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。

【0061】非磁性支持体上に形成された非磁性下地層の塗膜厚さは、0.2～10.0μmの範囲である。

0.2μm未満の場合には、非磁性支持体の表面粗さを改善することが困難となり、強度も不十分になりやすい。薄層の磁気記録媒体を得るためには上限値は10.0μm程度が好ましく、より好ましくは0.5～5.0μmの範囲である。

【0062】なお、非磁性下地層に、通常の磁気記録媒体の製造に用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を、必要により、添加してもよい。

【0063】粒子表面が前記表面被覆物によって被覆されていない本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子を用いた非磁性下地層は、塗膜の光沢度が185～300%、好ましくは190～300%、より好ましくは195～300%であって、塗膜表面粗度Raが0.5～9.0nm、好ましくは0.5～8.5nmであって、より好ましくは0.5～8.0nm、塗膜のスティフネスは、ヤング率（相対値）が119～160、好ましくは120～160である。

【0064】粒子表面が前記表面被覆物によって被覆されている本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子を用いた非磁性下地層は、塗膜の光沢度が190～300%、好ましくは193～300%、より好ましくは1

96~300%であって、塗膜表面粗度Raが0.5~8.5nm、好ましくは0.5~8.0nm、より好ましくは0.5~7.4nmであって、塗膜のスティフネスは、ヤング率(相対値)が120~160、好ましくは123~160である。

【0065】本発明における磁気記録層は、磁性粒子粉末と結合剤樹脂とからなる。

【0066】磁性粒子粉末としては、マグヘマイト粒子粉末( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)やマグネタイト粒子粉末(FeO<sub>x</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0<x≤1)等の磁性酸化鉄粒子粉末、前記磁性酸化鉄粒子にFe以外のCo、Al、Ni、P、Zn、Si、B、希土類金属等の異種元素を含有させた磁性酸化鉄粒子粉末、これらの磁性酸化鉄粒子にCo又はCo及びFeを被着させたCo被着型磁性酸化鉄粒子粉末、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末、鉄以外のCo、Al、Ni、P、Zn、Si、B等を含有する鉄合金磁性粒子粉末、Ba、Sr、Ba-Srを含有する板状フェライト粒子粉末等のマグネトブランバイト型板状フェライト粒子粉末並びにこれに保磁力低減剤である2価金属(Co、Ni、Zn等)を含有させたマグネトブランバイト型板状複合フェライト粒子粉末等のいずれをも用いることができる。

【0067】なお、近年の短波長記録、高密度記録を考慮すれば鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末、鉄以外のCo、Al、Ni、P、Zn、Si、B、希土類金属等を含有する鉄合金磁性粒子粉末等が好ましい。

【0068】磁性粒子粉末は、平均長軸径が0.01~0.50μm、好ましくは0.03~0.30μmである。該磁性粒子粉末の粒子の形状は針状である。ここで「針状」とは、文字通りの針状はもちろん、紡錘状や米粒状などを含む意味である。また、軸比は3以上、好ましくは5以上の粒子であり、磁性塗料とした時のビヒクル中の分散性を考慮すれば、その上限値は15であり、好ましくは10である。

【0069】磁性粒子粉末の磁気特性は、保磁力が250~3200Oe、好ましくは300~3200Oeであって、飽和磁化が50~170emu/g、好ましくは60~170emu/gである。高密度記録化等を考慮すれば、保磁力は、より好ましくは500~3200Oe、飽和磁化は、より好ましくは70~170emu/gである。

【0070】結合剤樹脂としては、前記非磁性下地層を形成するのに用いた結合剤樹脂を使用することができる。

【0071】非磁性下地層上に設けられた磁気記録層の塗膜厚さは、0.01~5.0μmの範囲である。0.01μm未満の場合には、均一な塗布が困難であり、塗りむら等の現象が出やすくなるため好ましくない。5.0μmを超える場合には、反磁界の影響のため、所望の電磁変換特性が得られにくくなる。好ましくは0.05

~1.0μmの範囲である。

【0072】磁性粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対し、磁性粒子粉末が200~2000重量部、好ましくは300~1500重量部である。

【0073】磁気記録層中には、通常用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0074】本発明に係る磁気記録媒体は、保磁力が250~3200Oe、好ましくは300~3200Oe、角型比(残留磁束密度Br/飽和磁束密度Bm)が0.85~0.95、好ましくは0.86~0.95であって、塗膜の光沢度が150~300%、好ましくは160~300%、塗膜表面粗度Raが12.0nm以下、好ましくは2.0~11.0nm、より好ましくは2.0~10.0nm、ヤング率は124~160、好ましくは125~160、塗膜の線吸収係数が1.35~10.0μm<sup>-1</sup>、好ましくは1.40~10.0μm<sup>-1</sup>、表面電気抵抗値が1×10<sup>10</sup>Ω/sq以下、好ましくは7.5×10<sup>9</sup>Ω/sq以下、より好ましくは5×10<sup>9</sup>Ω/sq以下である。

【0075】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0076】粒子の平均長軸径、平均短軸径は、電子顕微鏡写真(×30,000)を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約350個について長軸径、短軸径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。軸比は、平均長軸径と平均短軸径との比である。

【0077】針状非磁性粒子の内部や表面に存在するMn量、Al量、Si量、P量及び磁性粒子粉末に被着されているCo量のそれぞれは蛍光X線分析により測定した。

【0078】Mn含有黒色針状非磁性粒子粉末中に含まれるMnの平均価数は、下記の方法により求めた。まず、JIS M 8233-1995に従ってMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末中のMnの活性酸素含有率Oa(%)を求めた。次に、得られた活性酸素含有率Oa(%)と蛍光X線分析により求めたMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末のMn含有量m(%)から、数1に従ってMn含有黒色針状ヘマタイト粒子中のMn1molに対して結合している活性酸素Yを求めた。

【0079】

【数1】 $Y = \{Oa / (100 \times O)\} / \{m / (100 \times M)\}$

O: 酸素の原子量

M: Mnの原子量

【0080】上記活性酸素Yを用いてMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末中のMnの平均価数を数2に従って算出した。

【0081】



【数2】Mnの平均価数 $= 2 \times (1 + Y)$

【0082】粒子の長軸径の幾何標準偏差値( $\sigma g$ )

は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子の長軸径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の長軸径を、縦軸に所定の長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数(積算フルイ下)を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値( $\sigma g$ ) = 積算フルイ下84.13%における長軸径/積算フルイ下50%における長軸径(幾何平均径)に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が小さい程、粒子の長軸径の粒度分布が優れていることを意味する。

【0083】比表面積はBET法により測定した値で示した。

【0084】Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子の密度化の程度は、前述した通り、 $S_{BET}/S_{TSM}$ で示した。ここで、 $S_{BET}$ は、上記BET法により測定した比表面積の値である。 $S_{TSM}$ は、前記電子顕微鏡写真から測定した粒子の平均長軸径 $l$  cm、平均短軸径 $w$  cmを用いて粒子を直方体と仮定して数3に従って算出した値である。

【0085】

【数3】 $S_{TSM} (m^2/g) = [(4lw + 2w^2) / (lw^2 \cdot \rho_p)] \times 10^{-4}$

(但し、 $\rho_p$ はヘマタイト粒子の真比重であり、 $5.2 g/cm^3$ を用いた。)

【0086】被処理粒子粉末であるMn含有ゲータイト粒子粉末、Mn含有ヘマタイト粒子粉末及びMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末のそれぞれの黒色度は、試料0.5gとヒマシ油0.7ccとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に6milのアブリケーターを用いて塗布した塗布片(塗膜厚み:約30 $\mu m$ )を作製し、該塗料片について、多光源分光測色計MSC-1S-2D(スガ試験機(株)製)を用いてJIS Z 8729に定めるところに従って表色指数 $L^*$ を測定した値で示した。

【0087】ここで $L^*$ 値は、明度を表わし、 $L^*$ 値が小さいほど黒色度が優れていることを示す。

【0088】被処理粒子粉末及びMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の体積固有抵抗値は、先ず、試料粒子粉末0.5gを秤り取り、KBr錠剤成形器(株式会社島津製作所製)を用いて、 $140 kg/cm^2$ の圧力で加圧成形を行い、円柱状の被測定試料を作製する。

【0089】次に、被測定試料(円柱状)を25℃、60%RH環境下に12時間以上曝露した後、この被測定試料をステンレス電極の間にセットし、ホイートストン

ブリッジ(TYPE 2768、横河北辰電機株式会社製)で15Vの電圧を印加して抵抗値 $R (\Omega)$ を測定する。

【0090】次に、被測定試料の上面の面積 $A (cm^2)$ と厚み $t (cm)$ を測定し、数4にそれぞれの測定値を代入して、体積固有抵抗値 $X (\Omega \cdot cm)$ を求めた。

【0091】

【数4】 $X (\Omega \cdot cm) = R \times (A/t)$

但し、 $R$ は実測の抵抗値である。

【0092】塗料粘度は、得られた塗料の25℃における塗料粘度を、E型粘度計EMD-R(株式会社東京計器製)を用いて測定し、ずり速度 $D = 1.92 sec^{-1}$ における値で示した。非磁性下地層及び磁気記録層の塗膜表面の光沢度は、「グロスメーターUGV-5D」(スガ試験機株式会社製)を用いて塗膜の45°光沢度を測定して求めた。

【0093】表面粗度 $Ra$ は、「Surfcom-575A」(東京精密株式会社製)を用いて塗布膜の中心線平均粗さを測定した。

【0094】塗膜のスティフネスは、「オートグラフ」(株式会社島津製作所製)を用いて塗膜のヤング率を測定して求めた。ヤング率は市販ビデオテープ「AVT-120」(日本ビクター株式会社製)との相対値で表した。相対値が高いほど塗膜のスティフネスが良好であることを示す。

【0095】光透過の程度は、「自記光電分光光度計UV-2100」(株式会社島津製作所製)を用いて磁気記録媒体について測定した光透過率の値を数5に挿入して算出した線吸収係数で示した。線吸収係数は、その値が大きいく程、光を透しにくいことを示す。

【0096】なお、光透過率の値を測定するにあたっては、上記磁気記録媒体に用いた非磁性支持体と同一の非磁性支持体をブランクとして用いた。

【0097】

【数5】

線吸収係数 $(\mu m^{-1}) = \{ \ln(1/t) \} / FT$

$t$ :  $\lambda = 900 nm$ における光透過率(-)

$FT$ : 測定に用いたフィルムの塗布層(非磁性下地層の膜厚と磁気記録層の膜厚との総和)の厚み( $\mu m$ )

【0098】磁気記録媒体を構成する非磁性支持体、非磁性下地層及び磁気記録層の各層の厚みは、下記のようにして測定した。

【0099】デジタル電子マイクロメーターK351C(安立電気株式会社製)を用いて、先ず、非磁性支持体の膜厚( $A$ )を測定する。次に、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成された非磁性下地層との厚み( $B$ )

(非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みとの総和)を同様にして測定する。更に、非磁性下地層上に磁気記録層を形成することにより得られた磁気記録媒体の厚み

(C) (非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みと磁気記録層の厚みとの総和)を同様にして測定する。そして、非磁性下地層の厚みは $B-A$ で示し、磁気記録層の厚みは $C-B$ で示した。

【0100】塗布膜の表面電気抵抗値は、被測定塗布膜を25℃、60%RH環境下に12時間以上曝露した後、幅6.5mmの金属製の電極に、幅6mmにスリットした塗布膜を、塗布面が金属製電極に接触するように置き、その両端に各170gのおもりを付け、電極に塗布面を密着させた後、電極間に500Vの直流電圧をかけて電気抵抗測定装置model4329A(横河ヒューレットパッカード社製)を用いて測定した。

【0101】磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業株式会社製)を使用し、外部磁場10KOeまでかけて測定した。

【0102】<Mn含有黒色紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造>被処理粒子粉末としてのMn含有紡錘状ヘマタイト粒子粉末(平均長軸径0.165 $\mu$ m、平均短軸径0.0217 $\mu$ m、軸比7.6、BET比表面積値( $S_{BET}$ )146.8 $m^2/g$ 、密度化の程度 $S_{BET}/S_{TSM}$ 3.89、 $L^*$ 値21.5、全Mn含有量5.48重量%、Mnの平均価数2.89及び幾何標準偏差値1.35)850gを被処理粒子粉末として用い、セラミック製の回転炉に投入し、回転駆動させながら酸素ガス100%の雰囲気下、670℃で20分間熱処理を行った。

【0103】得られた高密度Mn含有黒色紡錘状ヘマタイト粒子粉末100gを純水1lにホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて解膠し、次いで、ヌッチェを用いて濾別した後、純水を用いて電気伝導度が30\*30

高密度黒色紡錘状ヘマタイト粒子粉末  
スルホン酸ナトリウム基を有する

100重量部、

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂

10重量部、

スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂

10重量部、

シクロヘキサノン

44.6重量部、

メチルエチルケトン

111.4重量部、

トルエン

66.9重量部

【0109】この非磁性塗料をそれぞれ厚さ12 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションャーを用いて55 $\mu$ mの厚さに塗布し、次いで、乾燥させることにより非磁性下地層を形成した。非磁性下地層の厚みは3.5 $\mu$ mであった。

【0110】得られた非磁性下地層の特性は、光沢が201%、表面粗度 $R_a$ が7.2nmであり、基体のヤング率(相対値)は135であった。

【0111】別に、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末(平均長軸径0.150 $\mu$ m、平均短軸径0.0193 $\mu$ m、軸比7.8、保磁力1699Oe、飽和磁化値131.3emu/g、幾何標準偏差1.35)12g、研磨剤(商品名:AKP-50、住友化学(株))

\* $\mu$ s以下になるまで水洗した。その後、乾燥、粉碎を行って高密度Mn含有黒色紡錘状ヘマタイト粒子粉末98gを得た。

【0104】得られた高密度Mn含有黒色紡錘状ヘマタイト粒子粉末は、平均長軸径が0.163 $\mu$ m、平均短軸径が0.0217 $\mu$ m、軸比が7.5、BET比表面積値( $S_{BET}$ )が48.9 $m^2/g$ 、密度化の程度 $S_{BET}/S_{TSM}$ が1.29及び幾何標準偏差値が1.35、 $L^*$ 値21.4であった。全Mn含有量は5.49重量%、Mnの平均価数は3.89であり、体積固有抵抗値は $5.5 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ であった。

【0105】<磁気記録媒体の製造>ここに得た高密度Mn含有黒色紡錘状ヘマタイト粒子粉末12gと結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%)及びシクロヘキサノンとを混合して混合物(固形分率72%)を得、この混合物を更にブラストミルで30分間混練して混練物を得た。

【0106】この混練物を1.5mm $\phi$ ガラスビーズ95g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤(メチルエチルケトン:トルエン=1:1)70重量%)、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに140mlガラス瓶に添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って非磁性塗料を得た。

【0107】得られた高密度Mn含有黒色紡錘状ヘマタイト粒子を含む非磁性塗料の組成は、下記の通りであった。

【0108】

製)1.2g、カーボンブラック(商品名:#2400B、三菱化学(株)製)0.24g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%)及びシクロヘキサノンとを混合して混合物(固形分率78%)を得、この混合物を更にブラストミルで30分間混練して混練物を得た。

【0112】この混練物を1.5mm $\phi$ ガラスビーズ95g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤(メチルエチルケトン:トルエン=1:1)70重量%)、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに140mlガラス瓶に添加し、ペイントシェーカーで6時間混

合・分散を行った。更に、潤滑剤及び硬化剤を加えた後、ペイントシェーカーで15分間混合・分散させて磁性塗料を得た。

\*

鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末	100重量部、
スルホン酸ナトリウム基を有する	
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂	10重量部、
スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂	10重量部、
研磨剤（AKP-30）	10重量部、
カーボンブラック（#3250B）	2.0重量部、
潤滑剤（ミリスチン酸：ステアリン酸ブチル＝1：2）	3.0重量部、
硬化剤（ポリイソシアネート）	5.0重量部、
シクロヘキサノン	65.3重量部、
メチルエチルケトン	163.3重量部、
トルエン	98.0重量部、

【0114】この磁性塗料を前記非磁性下地層の上にアプリケーションを用いて15 $\mu$ mの厚さに塗布した後、磁場中において配向・乾燥し、次いで、カレンダー処理を行った後、60℃で24時間硬化反応を行い0.5インチ幅にスリットして磁気テープを得た。磁気記録層の厚みは1.0 $\mu$ mであった。

【0115】得られた磁気テープは、Hcが1768Oe、角型比（Br/Bm）が0.89、光沢度が213%、表面粗度Raが7.1nm、ヤング率（相対値）が139、線吸収係数が1.44 $\mu$ m<sup>-1</sup>、表面電気抵抗値が2.6 $\times 10^8 \Omega/sq$ であった。

【0116】

【作用】本発明において重要な点は、被処理粒子粉末を50～100%の酸素ガスと0～50%の不活性ガスとからなる酸化性雰囲気下、550～850℃の温度範囲で加熱処理をした場合には、平均長軸径が0.03～0.50 $\mu$ mであり、且つ、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1～35重量%であるとともにMnの平均価数が3を超えているMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を得ることができ、該Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を非磁性下地層用非磁性粒子粉末として用いることにより得られた磁気記録媒体は、表面平滑で厚みむらがなく、光透過率が低く、し※

\*【0113】得られた磁性塗料の組成は下記の通りであった。

※かも、表面電気抵抗値が小さく、更に、ヤング率が高いのでスティフネスも優れているという事実である。

【0117】なお、本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の体積固有抵抗値が小さくなる理由について本発明者は、被処理粒子粉末であるMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末中に含有されるMnが酸化性雰囲気下の加熱処理により酸化されてMnの平均価数が3価を超える、即ち、4価以上のMnが存在すると、価電子帯に正孔が導入され、この正孔がキャリアとなって電気が流れるため、体積固有抵抗値が小さくなるものと考えている。そして、この体積固有抵抗値が小さいMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を非磁性下地層用非磁性粒子粉末として用いて得られた磁気記録媒体もまた表面電気抵抗値が小さくなるものと考えている。

【0118】

【実施例】次に実施例並びに比較例を挙げる。

【0119】被処理粒子粉末1～4

被処理粒子粉末として、表1に示す特性を有する黒色針状ヘマタイト粒子粉末及び黒色針状ヘマタイト粒子粉末1～4を準備した。

【0120】

【表1】

被処理粒子粉末の番号	被処理粒子粉末の種類	被処理粒子粉末の特性								
		平均長軸径 ( $\mu$ m)	平均短軸径 ( $\mu$ m)	軸比 (-)	鉄酸マンガニ 酸基の割合 (%)	$S_{HET}$ ( $mf/\phi$ )	$S_{HET}$ ( $mf/\phi$ )	$S_{HET}/S_{HET}$ (-)	L*値 (-)	全Mn含有 量 (重量%)
被処理粒子粉末1	針状ヘマタイト粒子粉末	0.170	0.0189	9.0	1.31	162.6	43.0	3.78	23.5	9.76
"2	低密度針状ヘマタイト粒子粉末	0.220	0.0205	8.3	1.30	129.0	30.8	4.06	21.8	2.18
"3	高密度針状ヘマタイト粒子粉末	0.203	0.0205	7.7	1.36	40.6	30.9	1.31	20.6	11.26
"4	"	0.151	0.0228	6.6	1.88	60.1	36.3	1.88	19.4	25.38

【0121】実施例1～8、比較例1～5

被粒子粉末の種類、酸化性雰囲気中での加熱処理における加熱温度、加熱時間、不活性ガスの種類及び酸化性ガスと不活性ガスとの混合比率を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にしてMn含有黒色針状

ヘマタイト粒子粉末を得た。

【0122】この時の主要処理条件及び諸特性を表2及び表3に示す。

【0123】

【表2】

実施例 および 比較例	被処理粒子粉末 の種類	酸化性ガス雰囲気中での処理処理					
		温度 (℃)	時間 (分)	酸化性ガス		不活性ガス	
				種類	比率 (%)	種類	比率 (%)
実施例1	被処理粒子粉末1	630	45	酸素	100	—	0
#2	#2	700	30	酸素	100	—	0
#3	#8	730	60	酸素	100	—	0
#4	#4	680	45	酸素	100	—	0
#5	#4	650	50	酸素	75	窒素	25
#6	#4	680	90	酸素	30	窒素	40
#7	#4	830	45	酸素	85	窒素	15
#8	#4	570	60	酸素	85	アルゴン	15
比較例1	被処理粒子粉末1	630	60	—	0	窒素	100
#2	#1	660	60	酸素	30	窒素	80
#3	#1	630	60	酸素	80	窒素	60
#4	#1	480	60	酸素	80	窒素	40
#5	#1	930	30	酸素	60	窒素	40

A:

\*【表3】

【0124】

\*

実施例 および 比較例	Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の特性													
	平均長軸径 ( $\mu\text{m}$ )	平均短軸径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比 (—)	幾何標準偏差値 $\sigma_g$ (—)	$S_{\text{max}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{min}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}/S_{\text{TREM}}$ (—)	吸着防止剤の量		$L^*$ 値 (—)	全Mn含有量 (重量%)	Mnの平均価数	体積固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	
								換算	含有量 (重量%)					
実施例1	0.145	0.0230	6.3	1.36	38.8	36.1	1.07	$\text{SiO}_2$	0.61	20.8	6.34	3.56	$2.6 \times 10^5$	
#2	0.218	0.0270	8.1	1.35	41.2	30.3	1.38	P	0.37	21.6	2.17	4.12	$2.2 \times 10^5$	
#3	0.203	0.0265	7.7	1.38	40.6	30.9	1.31	$\text{SiO}_2$	0.82	20.6	11.24	3.71	$4.6 \times 10^5$	
#4	0.151	0.0227	6.7	1.38	41.0	36.4	1.40	P	1.66	19.5	25.35	3.89	$6.6 \times 10^5$	
#5	0.151	0.0228	6.6	1.37	50.3	36.3	1.39	P	1.66	19.3	25.36	3.65	$3.5 \times 10^5$	
#6	0.151	0.0227	6.7	1.37	50.9	36.4	1.40	P	1.66	19.2	25.40	3.23	$2.6 \times 10^5$	
#7	0.149	0.0230	6.5	1.38	48.9	36.0	1.38	P	1.66	19.6	25.31	4.36	$1.2 \times 10^5$	
#8	0.151	0.0227	6.7	1.37	50.7	36.4	1.39	P	1.66	19.3	25.36	3.25	$4.6 \times 10^5$	
比較例1	0.138	0.0252	5.5	1.37	31.2	33.3	0.94	$\text{SiO}_2$	0.61	21.3	6.36	2.88	$6.3 \times 10^5$	
#2	0.137	0.0251	5.5	1.37	30.9	33.5	0.92	$\text{SiO}_2$	0.61	21.0	6.31	2.91	$4.7 \times 10^5$	
#3	0.137	0.0256	5.4	1.37	32.5	32.9	0.99	$\text{SiO}_2$	0.61	21.2	6.35	2.97	$1.6 \times 10^5$	
#4	0.142	0.0199	8.1	1.37	69.4	41.0	2.18	$\text{SiO}_2$	0.61	22.2	6.29	2.86	$3.6 \times 10^5$	
#5	0.142	0.0402	2.6	1.61	13.6	22.9	0.59	$\text{SiO}_2$	0.61	20.9	6.30	2.99	$1.0 \times 10^5$	

【0125】<Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末の表面被覆処理>

#### 実施例9

実施例1で得られたMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末700gを奈良式自由粉碎機で粗粉碎した後、純水7lに投入し、ホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）を用いて60分間撹水した。次に、得られたMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを横形サンドグラインダー「ディスバマットSL」（エスシー・アディケム株式会社製）を用いて軸回転数2000rpmのもとで6時間混合・分散して、Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを得た。得られたMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を含む分散スラリーのpH値を10.5とした。次に、該スラリーに水を加えスラリー濃度を80g/lに調整した。このスラリー5lを加熱して60℃とし、このスラリー中に1.0mol/lのNaAlO<sub>2</sub>溶液148ml（Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対してAl換算で1.0重量%に相当する）を加え、30分間保持した後、酢酸を用いてpH値を7.5に調整した。この状態で30分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がAlの水酸化物によって被覆されているMn含有黒色針状ヘマタイト粒子を得た。

【0126】得られた粒子表面がAlの水酸化物により被覆されているMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、電子顕微鏡写真観察の結果、平均長軸径は0.14

5 $\mu\text{m}$ 、平均短軸径は0.0231 $\mu\text{m}$ 、軸比は6.

3、粒子径の幾何標準偏差値は1.36、BET比表面積は38.9 $\text{m}^2/\text{g}$ 、 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TREM}}$ は1.0

8、黒色度 $L^*$ 値は20.9、体積固有抵抗値は7.2 $\times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。蛍光X線分析の結果、Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対する全Mn含有量は6.28重量%、Al量は0.98重量%であり、Mnの平均価数は3.46であった。

【0127】実施例10～16

表面被覆処理を行うため被処理粒子粉末種類、表面処理工程における添加物の種類及び量を変えた以外は実施例9と同様にして表面処理済Mn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末を得た。

【0128】この時の主要処理条件及び得られた粒子粉末の諸特性を表4及び表5に示す。

【0129】

【表4】

実施例	被処理粒子粉末の種類	高純度黒色針状ヘマタイト粒子粉末の表面被覆工程	添加物の種類	換算元素	添加量(重量%)
実施例9	実施例1	アルミン酸ナトリウム	Al		1.0
#10	#2	3号水ガラス	$\text{SiO}_2$		0.8
#11	#3	アルミン酸ナトリウム	Al		2.0
		3号水ガラス	$\text{SiO}_2$		0.6
#12	#4	硫酸アルミニウム	Al		5.0
#13	#5	アルミン酸ナトリウム	Al		2.0
#14	#6	3号水ガラス	$\text{SiO}_2$		1.0
#15	#7	硫酸アルミニウム	Al		10.0
#16	#8	コロイダルシリカ	$\text{SiO}_2$		3.0

【0130】

【表5】

実施例	表面処理済Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有黒色針状水酸化鉄粒子粉末の特性													
	平均長軸径 (μm)	平均短軸径 (μm)	軸比 (-)	吸光度係数の 平均値 (-)	S <sub>HET</sub> (cm <sup>2</sup> /g)	S <sub>TEM</sub> (cm <sup>2</sup> /g)	S <sub>HET</sub> /S <sub>TEM</sub> (-)	被覆物の 種類	被覆元素	被覆量 (重量%)	L*値 (-)	全Al含有 量 (重量%)	全Fe含有 量 (重量%)	体積含有 率 (%)
実施例9	0.145	0.0231	6.3	1.35	38.9	36.0	1.08	A	Al	0.99	20.9	6.28	3.46	7.2×10 <sup>3</sup>
#10	0.218	0.0271	8.0	1.35	42.0	30.1	1.39	S	SiO <sub>2</sub>	0.49	21.8	2.15	4.05	6.3×10 <sup>3</sup>
#11	0.203	0.0265	7.7	1.33	41.6	30.9	1.35	A,S	Al, SiO <sub>2</sub>	1.95, 0.47	20.9	10.97	3.72	9.3×10 <sup>3</sup>
#12	0.150	0.0227	6.6	1.82	81.0	36.5	1.40	A	Al	4.75	20.0	24.15	3.05	7.2×10 <sup>3</sup>
#13	0.151	0.0227	6.7	1.87	80.2	36.4	1.38	A	Al	1.95	19.5	24.86	3.54	6.3×10 <sup>3</sup>
#14	0.150	0.0227	6.6	1.37	31.0	36.5	1.40	S	SiO <sub>2</sub>	0.95	19.2	23.14	3.22	9.3×10 <sup>3</sup>
#15	0.150	0.0230	6.5	1.38	33.5	36.0	1.49	A	Al	3.05	20.2	23.20	4.13	1.6×10 <sup>4</sup>
#16	0.151	0.0227	6.7	1.37	30.0	36.4	1.37	S	SiO <sub>2</sub>	2.89	19.6	24.61	3.23	7.8×10 <sup>3</sup>

A：アルミニウムの水酸化物、S：ケイ素の酸化物

【0131】＜非磁性下地層の製造＞

実施例17～32、比較例6～14

非磁性粒子粉末の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして非磁性下地層を得た。

【0132】この時の主要処理条件及び諸特性を表6に示す。

【0133】

【表6】

実施例 及び 比較例	非磁性塗料の製造			非磁性下地層の特性			
	非磁性粒子粉末の 種類	粉末/樹脂 の重量比 (-)	粘度 (cP)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	光沢度 (%)	Ra ( $\mu\text{m}$ )	ヤング率 ( $\text{kgf/cm}^2$ )
実施例17	実施例1	5.0	512	3.5	213	6.3	135
#18	#2	5.0	640	3.4	186	9.6	142
#19	#3	5.0	589	3.5	196	7.3	138
#20	#4	5.0	563	3.5	208	6.8	135
#21	#5	5.0	486	3.4	210	6.6	136
#22	#6	5.0	486	3.5	212	6.5	136
#23	#7	5.0	589	3.4	213	6.3	137
#24	#8	5.0	512	3.5	206	6.8	135
#25	#9	5.0	512	3.5	216	6.1	137
#26	#10	5.0	410	3.5	191	8.6	144
#27	#11	5.0	435	3.4	200	7.2	138
#28	#12	5.0	387	3.5	214	6.4	136
#29	#13	5.0	410	3.3	216	6.2	136
#30	#14	5.0	461	3.5	218	6.2	136
#31	#15	5.0	486	3.5	221	6.0	137
#32	#16	5.0	435	3.4	208	6.9	136
比較例6	比較例1	5.0	23,040	3.8	88	51.3	96
#7	#2	5.0	15,360	3.7	121	39.6	112
#8	#3	5.0	589	3.5	168	11.0	132
#9	#4	5.0	640	3.5	176	10.4	132
#10	比較例1	5.0	563	3.5	165	11.4	133
#11	#2	5.0	512	3.5	164	11.8	128
#12	#3	5.0	589	3.5	168	11.0	133
#13	#4	5.0	2,560	3.8	153	21.6	116
#14	#5	5.0	102	3.3	138	31.2	101

20

30

\*

磁性粒子粉末	種類	磁性粒子粉末の特性						
		平均長軸径 ( $\mu\text{m}$ )	平均短軸径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比 (-)	吸光度 係数の 平均値 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	保磁力 (Oe)	飽和磁化 (emu/g)	pH値 (-)
磁性粒子粉末(1)	炭素主成分とする金属磁性粒子粉末	0.127	0.0177	7.2	1.39	1,915	135.6	9.5
磁性粒子粉末(2)	炭素主成分とする金属磁性粒子粉末	0.105	0.0148	7.1	1.36	1,680	128.3	9.9
磁性粒子粉末(3)	Co被覆マグネサイト粒子粉末(Co含有量=4.82wt%)	0.151	0.0221	6.8	1.44	913	81.3	8.8
磁性粒子粉末(4)	Co被覆マグネサイト粒子粉末(Co含有量=4.21wt%)	0.211	0.0285	7.4	1.36	845	78.9	8.3

【0136】非磁性下地層の種類及び磁性粒子粉末の種類を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして磁気記録媒体を得た。

【0137】この時の主要処理条件及び諸特性を表8に

\*【0134】＜磁気記録媒体の製造＞

実施例33～48、比較例15～23

使用した磁性粒子粉末(1)乃至(4)の諸特性を表7に示す。

【0135】

【表7】

示す。

【0138】

【表8】

実施例 及び 比較例	非磁性下地 層の種類	磁気記録媒体の製造		磁気記録媒体の特性							
		磁性粒子粉末の種類	粉末/樹脂 の重量比	磁気記録層 の厚さ	保磁力 (Oe)	Rr/Rm (-)	円度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (単位値)	線収率係数 (単位値)	表面電気抵抗 (Ω/cm)
実施例33	実施例17	磁性粒子粉末(1)	5.0	1.0	2,016	0.89	235	6.0	135	1.46	$2.2 \times 10^9$
#34	#18	"	5.0	1.1	2,042	0.88	236	6.8	145	1.58	$3.6 \times 10^9$
#35	#19	"	5.0	1.0	2,031	0.88	211	7.4	139	1.48	$4.6 \times 10^9$
#36	#20	"	5.0	1.1	2,011	0.89	213	6.6	137	1.46	$6.8 \times 10^9$
#37	#21	磁性粒子粉末(2)	5.0	1.0	1,803	0.88	222	6.3	136	1.57	$5.1 \times 10^9$
#38	#22	"	5.0	1.0	1,806	0.90	225	6.2	137	1.54	$1.6 \times 10^9$
#39	#23	"	5.0	1.0	1,792	0.89	230	6.0	139	1.56	$1.8 \times 10^9$
#40	#24	"	5.0	1.1	1,788	0.89	216	6.6	136	1.55	$3.6 \times 10^9$
#41	#25	磁性粒子粉末(1)	5.0	0.9	2,013	0.89	222	6.3	137	1.46	$1.2 \times 10^9$
#42	#26	"	5.0	1.0	2,011	0.90	208	6.8	145	1.48	$1.2 \times 10^9$
#43	#27	磁性粒子粉末(2)	5.0	1.0	1,786	0.90	211	6.8	138	1.52	$5.8 \times 10^9$
#44	#28	"	5.0	1.0	1,791	0.90	226	6.2	137	1.54	$3.2 \times 10^9$
#45	#29	磁性粒子粉末(3)	5.0	1.1	999	0.91	191	6.9	137	1.66	$4.4 \times 10^9$
#46	#30	"	5.0	1.0	996	0.92	183	7.6	136	1.62	$3.2 \times 10^9$
#47	#31	磁性粒子粉末(4)	5.0	1.0	910	0.93	191	7.9	137	1.41	$5.8 \times 10^9$
#48	#32	"	5.0	1.0	916	0.92	194	6.6	138	1.43	$6.4 \times 10^9$
比較例15	比較例9	磁性粒子粉末(1)	5.0	1.2	1,968	0.75	139	36.8	106	1.18	$3.3 \times 10^{10}$
#16	#7	"	5.0	1.2	1,971	0.77	156	28.3	116	1.24	$1.1 \times 10^{11}$
#17	#8	"	5.0	1.1	1,986	0.86	188	10.2	123	1.23	$6.6 \times 10^{11}$
#18	#9	"	5.0	1.1	1,982	0.85	186	10.4	124	1.22	$3.1 \times 10^{11}$
#19	#10	"	5.0	1.1	1,985	0.85	189	10.2	123	1.25	$8.6 \times 10^{11}$
#20	#11	"	5.0	1.1	1,980	0.86	183	10.9	120	1.28	$2.6 \times 10^{11}$
#21	#12	"	5.0	1.0	1,986	0.86	189	10.3	124	1.29	$3.9 \times 10^{10}$
#22	#13	"	5.0	1.1	1,968	0.89	166	18.8	120	1.19	$3.6 \times 10^9$
#23	#14	"	5.0	1.1	1,970	0.89	148	21.6	111	1.21	$1.6 \times 10^9$

【0139】

【発明の効果】 本発明に係るMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末は、粒子及び粒子相互間で焼結が防止された一個一個バラバラの粒子であり、Mnの全含有量がMn含有黒色針状ヘマタイト粒子粉末に対して1～35重量%であるとともに、Mnの平均価数が3を超えていることにより、ビヒクル中における分散性が優れており、黒色を呈しており、体積固有抵抗値が小さいものである\*

\* から、非磁性下地層用非磁性粒子粉末として好適である。

【0140】そして、本発明に係る磁気記録媒体は、表面平滑であって、且つ、光透過率が小さいものであり、しかも、表面電気抵抗値が小さく、スティフネスの優れたものであるから、高密度記録用磁気記録媒体として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 龍哉

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸  
田工業株式会社創造センター内

Fターム(参考) 5D006 BA01 CA01 FA00

5D112 AA03 AA22 BD03 GB01 GB03  
GB10